

البَابُ الثَّامِنُ

الالدهيدات والكيونات

- ١ - مقدمة - التسمية .
- ٢ - النشاط الكيماوى لمجموعة الكربونيلية .
- ٣ - تفاعلات الاضافة .
- ٤ - تكثف المركبات الكربونيلية مع مركبات النتروجين .
- ٥ - التفاعل مع المركبات المحتوية على مجموعة ميثيلين نشطة .
- ٦ - كسر الكيونات .
- ٧ - التجمع .
- ٨ - اختزال الالدهيدات والكيونات .
- ٩ - أكسدة المركبات الكربونيلية .
- ١٠ - الطرق العامة للتضير .

الباب الشامن

الالدهيدات والكيونات

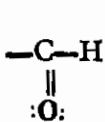
Aldehydes and Ketones

١ - مقدمة - التسمية :

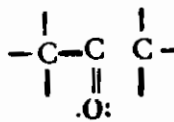
تحتوى الالدهيدات والكيونات على مجموعة الكربونيل Carbonyl (C=O) وتصل الرابطان المتبقيتان لذرة الكربون فيها بكربون أو

إيدروجين وتميز الالدهيدات باحتوائها على المجموعة $H-C=O$ بينما تميز الكيونات بالمجموعة $\begin{array}{c} O \\ || \\ -C-C-C- \\ | \quad | \end{array}$ وهناك مجموعة كبيرة من المركبات

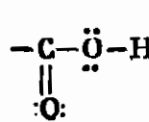
تحتوى على مجموعة الكربونيل كما هو مبين فيما بعد، ولكن النشاط الكيماوى لمجموعة الكربونيل فيها يتراوح بين ضعف شديد كما فى حالة أميدات الأحماض إلى نشاط شديد كما فى حالة هاليدات الأحماض .



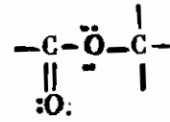
aldehyde



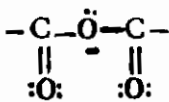
ketone



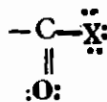
carboxylic acid



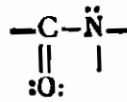
ester



anhydride



acid halide



amide

والألدهيدات البسيطة غالباً ما تسمى تبعاً للأحماض التي تتأكسد إليها باستبدال (يك io) من آخر اسم الحامض بكلمة الدهيد. أما في الطريقة المسلسلة للتسمية فيضاف المقطع (آل al) إلى اسم الأيدروكربون المقابل. فمثلاً:

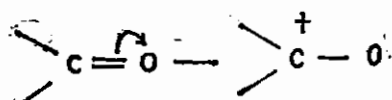
الاسم المسلسل Systematic name	الاسم الدراج Common name	التركيب Formula
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \end{array}$	methanal	فورمالدهيد formaldehyde ميثانال
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{H} \end{array}$	ethanal	أسيتالدهيد acetaldehyde إيثانال
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}-\text{H} \end{array}$	propanal	بروبيونالدهيد propionaldehyde بروبانال
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}-\text{C}-\text{H} \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	2,3-dimethyl pentanal	٢-٣ ثنائي ميثايل بنتانال

أما في حالة الكيتونات فتسمى المجموعتان الكربونيتان ويذكر كلمة كيتون وفي الطريقة المسلسلة للتسمية فيضاف إلى آخر اسم الأيدروكربون المقطع «-one» ، فمثلاً $\text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ يسمى ٢- بنتانون. 2-pentanone.

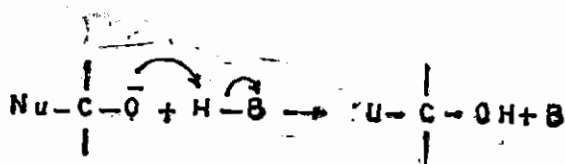
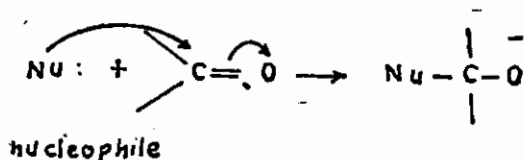
٢ - النشاط الكيماوى للمجموعة الكربونيلية :

Chemical reactivity of the carbonyl group

يعزى النشاط الكيماوى لمجموعة الكربونيل، إلى الفرق الكبير بين خاصية الجذب للشحن السالبة لكل من الأكسجين والكربون مما يترتب عليه انحياز إلكترونى رابطة C=O، جنة الأكسجين فتصبح ذرة الكربون محملة بشحنة موجبة تجعل الكربون سهل التفاعل مع المركبات التى تحتوى على مركز سالب يحب للتفاعل مع ذرة الكربون .

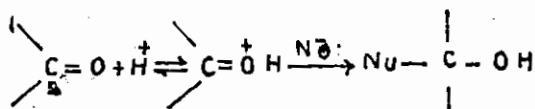


وبناء على هذا فإن الالدهيدات والكيوتونات تتفاعل بنفس الطريقة مع مجموعة من الجواهر المحبة للبراكز الموجبة والتفاعل فى كل الحالات عبارة عن إضافة لهذه الجواهر إلى ذرة كربون بمجموعة الكربونيل . وعندما يكون التفاعل تحت ظروف قاعدية فإنه يبدأ بإضافة الجواهر المحب للبراكز الموجبة فيتكون تبعاً لذلك اتصال أيون موجب (إيدروجين أو معدن) بالمركز السالب فى الجزيء .

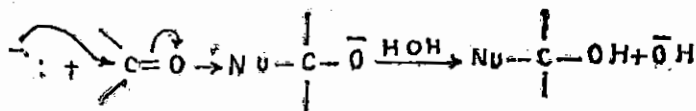
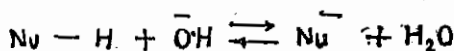


(حيث تمثل Nu^- جواهر محب للبراكز الموجبة أما B^- فإنها تمثل قاعدة)

وكثيرا ما يدخل أيون الإيدروجين كعامل مساعد في تفاعلات الإضافة هذه وعندئذ يرتبط هذا الأيون بالأكسيجين في مجموعة الكربونيل بواسطة عمولة من جانب واحد Coordinate bond وهذا يؤدي إلى زيادة نشاط ذرة الكربون تجاه الجواهر المحبة للبراكز الموجبة .



وقد يكون العامل المساعد قاعدة . وفي هذه الحالة تكون مهمة العامل المساعد هي إزالة بروتونات من الجواهر الحامضية الضعيفة فينفرد الجواهر المحب للبراكز الموجب ويهاجم بدوره مجموعة الكربونيل .

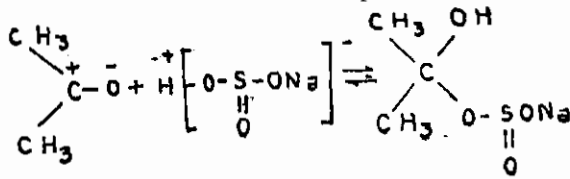


* * *

٣- تفاعلات الإضافة Addition Reactions

(١) مركبات الإضافة مع البيكربيتات Bisulphite Addition Compounds

الألدهيدات والكتونوات التي تحتوى على سلاسل فرعية بالقرب من مجموعة الكربونيل مثل الأسيتون والهكسانون الخاقي يمكن لمجموعة الكربونيل فيها أن تتفاعل عن طريق الإضافة مع أيون البيكربيتات في محلول مائى معطية الفا إيدروكسى إستر حامض الكبريتوز الذى يمكن أن يتبلور في صورة ملح الصوديوم .



sod. bisulphite

acetone sodium
bisulphite

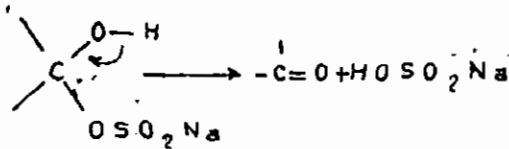
بيكبريتات صوديوم

أسيتون بيكبريتات الصوديوم

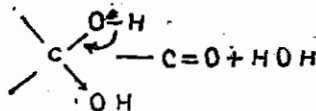
والتفاعل طردى عكسى ولكن إذا كان هناك مقدار فائض من بيكبريتات الصوديوم فإن التحول يكون تقريبا تاما إلى اليمين .

ولمركب الاضافة الناتج أهمية كبيرة في فصل مركبات الكربونيل في مخاليطها مع مركبات عضوية أخرى خصوصا إذا علم أنه من الممكن إسترداد المركب الكربونيلي ثانياً من مركب الاضافة المتبلور بتقطيره مع محلول حامض مخفف أو محلول كربونات الصوديوم أو تسخينه مع هذه المحاليل ثم استخلاص المركب الكربونيلي بالايثير .

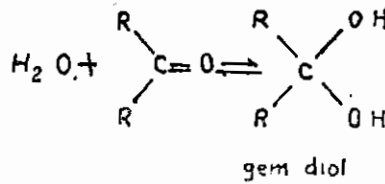
وإن تحلل مركب الاضافة بسهولة دليل على أنه أستر لحامض الكبريتوز يحتوى على الرابطة (C-O) وليس أستر لحامض ألفا - ايدروكسى كبريتونيك ذى الرابطة (C-S) إذ أن الرابطة الاخرى أشد ثباتا من الاولى .



وهناك مجاميع أخرى غير ثابتة تنحل بسرعة معطية المركب الكربونيلي مثل:

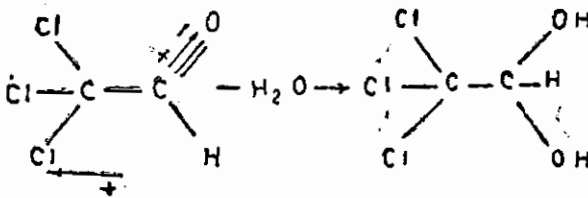


مثل هذه المركبات ثنائية الاول ، التي تحتوى على مجموعى إيدروكسيل متصلين بنفس ذرة الكربون gem diol يمكن أن تتكون باضافة الماء إلى المركبات الكربونيلية .



كحول ثنائي الأيدروكسيل على نفس الكربون (غير ثابت)

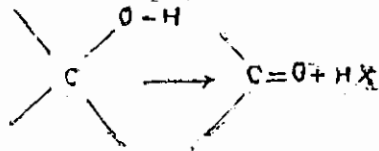
وهذا التفاعل طردى عكسى . ويمكن لمثل هذه المركبات أن تكون ثابتة إذا ما كان هناك مجموعة قوية من المجموع الجاذبية للإلكترونات متصلة بذرة الكربون المرتبطة مع مجموعة الكربونيل . وقد يعمل ثبات المركب في هذه الحالة بتناثر الخاصيتين القطبيتين الموجودتين في المركب الكربونيلي الأصيل .



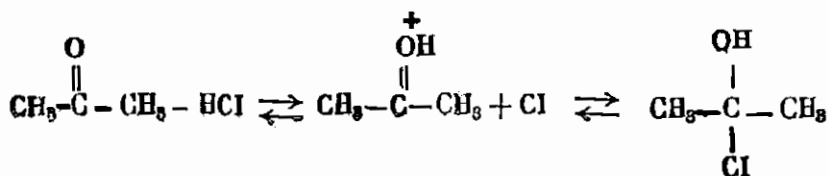
chloral
كلورال

chloral (stable)
إيدرات الكلورال (ثابت)

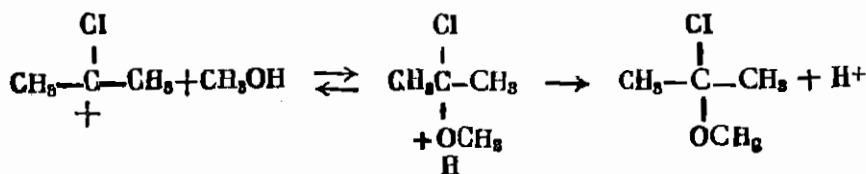
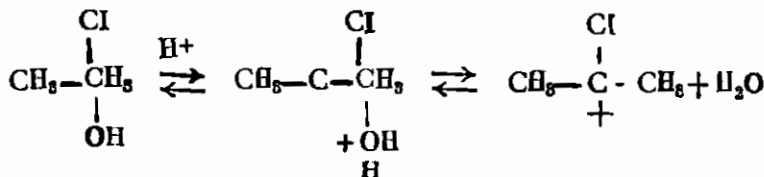
وهناك أيضا مجموعة غير ثابتة تنحل إلى مجموعة كربونيلية وحامض HX وهي:



والمركبات التي تحتوي على هذه المجموعة تسمى « ١ : ١ - هالوهيدرين » ، أى مركبات تحتوي على هالوجين ، ومجموعة إيدروكسيل على نفس ذرة الكربون ويمكن أن نتصور أنه يتكون بإضافة حامض هالوجيني إلى مركب كربونيلي . ومثل هذا التفاعل طردى عكسى ولا يمكن عزل مركب « ١ : ١ - هالوهيدرين halohydrins 1:1 » ، لأن الاتزان بين خطوات التفاعل الثانية والثالثة سريع للغاية ولصالح تكوين المجموعة الكربونيلية المنفردة .



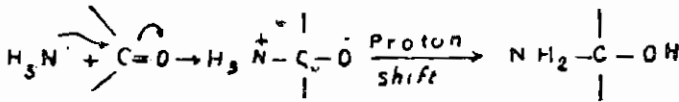
وباجراء التفاعل في وسط كحولى يمكن تحويل مركب د ١ : ١ - هالوهيدرين إلى مركب الفنا هالوإثير α -haloethers عن طريق استبدال مجموعة OH بجوهر محب للمراكز الموجبة . ولكي تصل إلى نقطة الاتزان للتفاعل بسرعة لابد من وجود أيون ايدروجين د H^+ من أى حامض كعامل مساعد . ويعادل هذا الحامض في نهاية التفاعل حتى يمكن عزل مركب د الفنا هالوإثير ، المتكون . ويمكن توضيح التفاعل كالاتى :



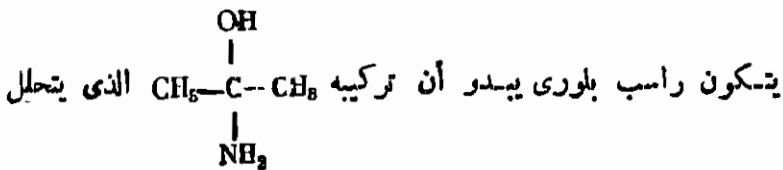
(ب) إضافة الامونيا والامينات Addition of Ammonia and Amines

يمكن للامونيا والامينات الأولية والثانوية أن تضاف إلى الألدهيدات والكيونات . غير أن نواتج الإضافة لا يمكن عزلها مثل المركبات التى تحتوى على مجموعتى (OH) على نفس ذرة الكربون .

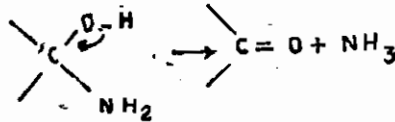
وتفاعل الامونيا هو تفاعل إضافة ، جوهر محب للمراكز الموجبة nucleophilic reagent ، متعاذل كهربيا . وفي الخطوة الاولى في التفاعل يتكون مركب وسيط intermediate ، يحتاج إلى تغيير وضع shifting البروتون فيه لكي تتم الإضافة :



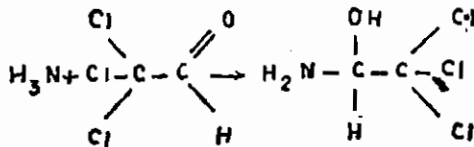
• وعند معاملة الاسبتيون بالامونيا في مذيبات إيدروكربونية عند درجة ٨٠°



بالسخين إلى المواد المكونة له كالتالي :

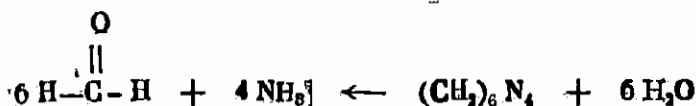


أما الكلورال الذي يكون إيدرات ثابتة فإنه كذلك يكون مركب إضافة ثابت مع الامونيا .



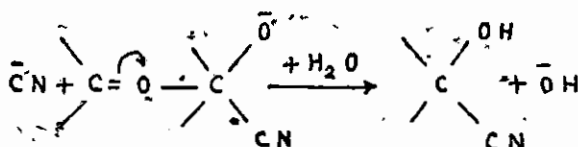
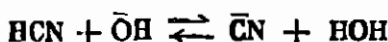
الفورمالدهيد هو الوحيد الذي يتفاعل مع الامونيا ليعطي مشتقا يتجمع بسرعة في صورة مركب سداس الميثيلين رابسع الامين hexamethylene tetramine أو اليوروتروپين urotropene ، ويشتمل هذا المركب على أربع

حلقات متكافئة وكل ذرة من ذوات التروجين الأربع في الجزيء توجد عند الرأس الذي تلتقى عنده حلقاته .



(ح) إضافة سيانيد الأيدروجين : Addition of Hydrogen cyanide

تفاعل سيانيد الإيدروجين HCN مع المركبات الكربونيلية يتم في وجود قليل من قاعدة ، كعامل مساعد catalyst ويهاجم أيون السيانيد ذرة الكربون في مجموعة الكربونيل ويتكون مركب الإضافة المسمى « الفسأ إيدروكسي نتريل α -hydroxy nitrile ، أو سيانو هيدرين cyanohydrin ، كالآتي :

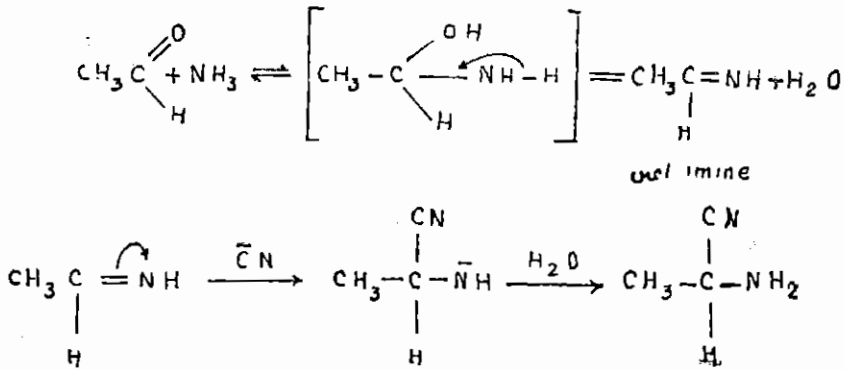


ومركبات سيانو هيدرين ، لها أهمية كبيرة في تخليق كثير من المركبات الأخرى إذ أنها تحتوي على رابطة (C-C) جديدة كما أنها تحتوي على مجموعتين فمالتين هما الإيدروكسيل ، و النتريل ، فيمكن تحويلها إلى أحماض الفا إيدروكسيلية ، كما يمكن إزالة الماء منها وتحويلها إلى نتريلات غير مشبعة ترتبط ذرتا الكربون « الفا ، و بيتا ، فيها برابطة مزدوجة . وهذه أيضا يمكن تحويلها إلى أحماض ومشتقات الأحماض .

وتبياً الظروف اللازمة لتحضير مركب سيانو هيدرين ، بإضافة كمية من حامض معدني تقل عن الكمية المكافئة لسيانيد الصوديوم في محلول مائي . كما أنه في حالة الألهيدرات التي لا تذوب في الماء يمكن استخدام مركب الإضافة مع

البيكريتية لهذه الالدهيدات حيث أنها تذوب في الماء وعندئذ يتم التفاعل في وسط متجانس .

وفي طريقة ستريكر Strecker synthesis لتحصير و النتريلات الأمينية ، يعامل المركب الكربونيلي بالأمونيا وسيانيد الإيدروجين ويتم التفاعل كالتالي :

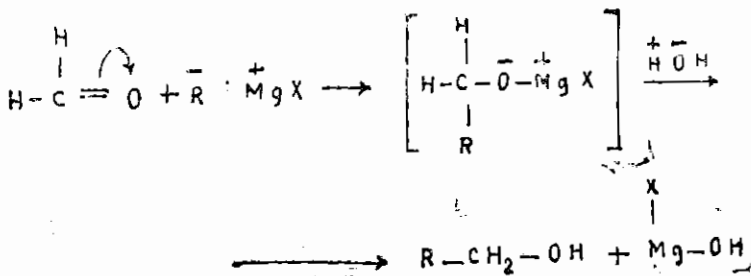


ألفا أمينو نيتريل
(α - amino nitrile)

ومركبات و ألفا أمينو نيتريل ، الناتجة لها أهميتها في تحضير و الأحماض الأمينية .

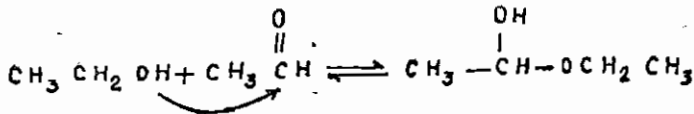
(د) إضافة « جوهر جرينار » Addition of Grignard Reagent

يتفاعل جوهر جرينار المحب للمراكز الموجبة مع الفورمالدهيد مكونا كحولاً أولياً ومع باقي الالدهيدات مكونا كحولات ثانوية كما أنه يتفاعل مع الكيتونات معطياً كحولات ثالثية .



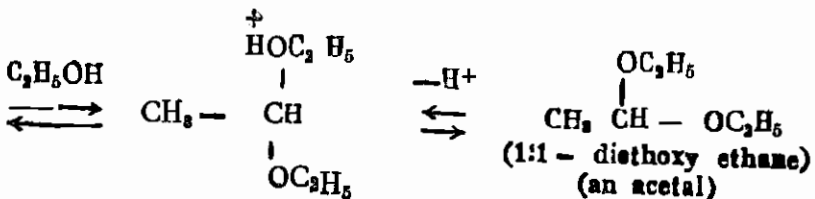
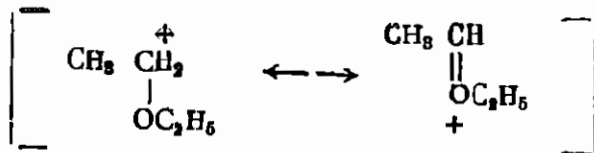
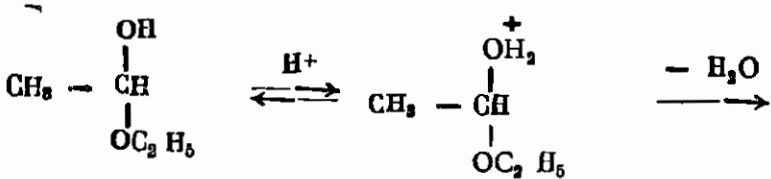
(ه) إضافة الكحولات Addition of alcohols

تفاعل الكحولات مع الالدهيدات والكيثونات عن طريق الإضافة في وسط حامضي أو قاعدي ضعيف ويتم التفاعل على خطوتين ونتيجة للخطوة الأولى تتكون مركبات « نصف أسيتال hemiacetals » و« نصف كيتال hemiketals » وهي مركبات غير ثابتة .



نصف أسيتال

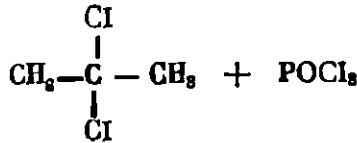
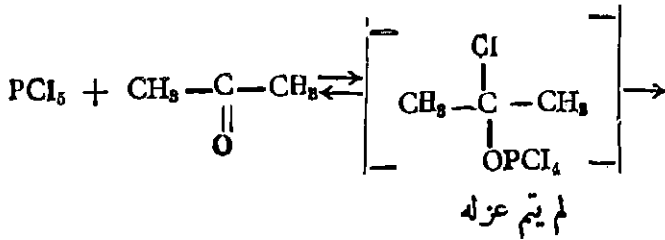
وفي وجود حامض (H+) وزياد من الكحول تتحول مركبات « نصف أسيتال » و« نصف كيتال » إلى مركبات « أسيتال acetals » و« كيتال ketals » ثابتة وذلك نتيجة لاستبدال مجموعة «OH» بمجموعة الكوكسيد كالتالي:



ومركبات الاسيتايل والكيثال تشبه الاثيرات في خواصها إلا أنها تحلل مائياً بسهولة بالأحماض المخففة إلى المركبات الكربونيلية الأصلية .

(و) التفاعل مع الهالوجين Halogenation Reaction

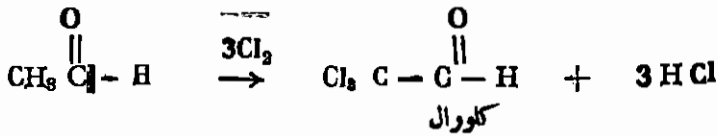
تفاعل المركبات الكربونيلية مع هاليدات الفوسفور الثالثة والخامسة مكونة مركبات ثنائية الهالوجين ترتبط فيها ذرتا الهالوجين بذرة الكربون الكربونيلية. والتفاعل في الحقيقة يشمل إضافة الهالوجين إلى مجموعة الكربونيل ثم يقبع ذلك استبدال مجموعة $OPCl_4$ في الجزءء بأيون الهاليد المحب للراكز الموجبة كالاتي:



٢ : ٢ ثنائي كلوروبروبان

2,2 - dichloropropane

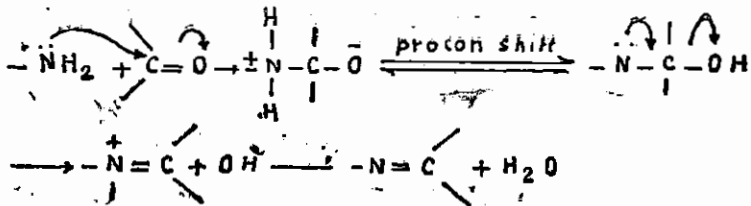
ومن هنا يرى أن الحصيصة النهائية باستخدام هاليدات الفوسفور هو احلال ذرتي هالوجين محل ذرة الاكسجين في مجموعة الكربونيل . أما إذا ما استخدمت الهالوجينات نفسها فإن نتيجة التفاعل هي استبدال ذرات الإيدروجين بالهالوجين في المجاميع الايدروكربونية المرتبطة بمجموعة الكربونيل :



٤ - تكثف المركبات الكربونيلية مع مركبات النيتروجين

Condensation Reactions of Aldehydes and Ketones with Nitrogen Compounds

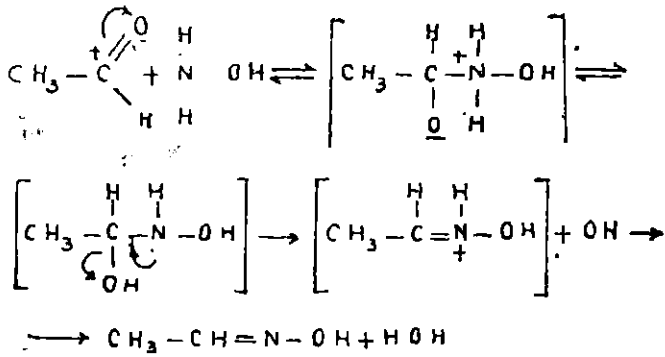
تفاعل كثير من المركبات المحتوية على مجموعة (-NH₂) مع المركبات الكربونيلية ويتلخص التفاعل في إضافة الجواهر المحبة للمراكز الموجبة إلى مجموعة الكربونيل ثم فقد جزيء في الماء . والمشتقات الناتجة من مثل هذه التفاعلات مركبات صلبة ذات درجة انصهار معينة تستخدم في التعرف على المواد الكربونيلية الاصلية . ويتم التفاعل كالاتي :



والنتيجة النهائية لهذه التفاعلات هو استبدال ذرة الاكسجين في المركبات الكربونيلية بالنيتروجين المحب للمراكز الموجبة مع جزيء من الماء من ذرة الاكسجين في المراكب الكربونيل وفوقه إيدروجين في الجواهر النيتروجينية . وإليك هذه الأمثلة :

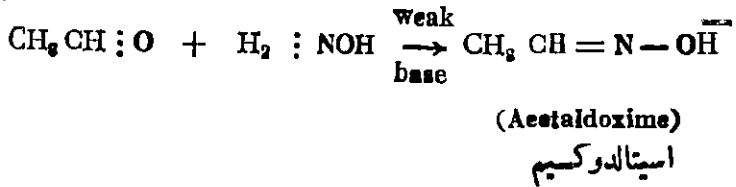
١ - تكثف المركبات الكربونيلية مع دايدروكسيل الامين hydroxylamine .

الدايدروكسيل أمين (H₂NOH) يعطي مشتقات تسمى الاكسيمات oximes .



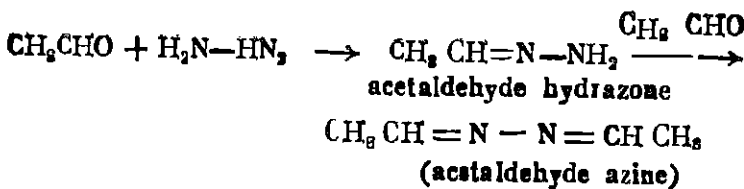
أكسيم

ويمكن كتابة التفاعل النهائي كالآتي :



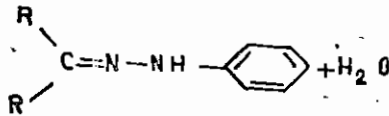
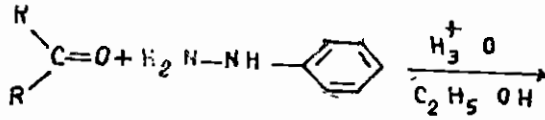
ب - تكثف الهيدرازين مع المركبات الكربونيلية

يتفاعل الهيدرازين (H₂N - NH₂) ومشتقاته مع الألدهيدات مكوناً هيدرازونات hydrozones ، ولكن لا يمكن فصلها من خليط التفاعل بسهولة إذ أنها تتفاعل ثانية مع جزيء آخر من المركبات الكربونيلية معطية المشتق المسمى « آزين azines » كالآتي :



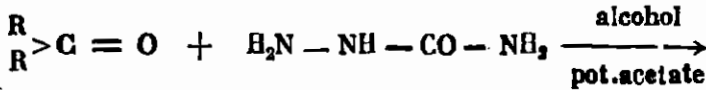
٥- التفاعل مع الفيناييل هيدرازين ، ونصف الكربازيد ، والآنيلين ، :

يتم التفاعل كالتالي :



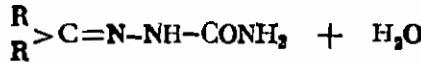
Phenyl hydrazone derivative

مشتق الفيناييل هيدرازون



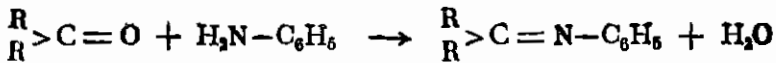
semi - carbazide

نصف كربازيد



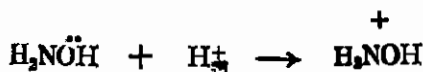
semicarbazone derivative

مشتق نصف كاربازون



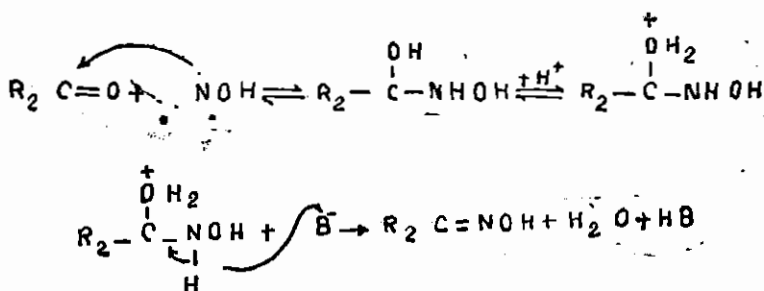
(أنيل an anil)

في كل التفاعلات السابقة يمكن أن يدخل أيون الإيدروجين كامل مساعد ونحصل على هذا الأيون باستخدام كميات كبيرة من حامض عضوي ضعيف مثل حامض الخليك حتى لا تكون درجة تركيز الأيون الإيدروجيني عالية فتعطل عمل الجوهر المحب المراكز الموجبة بتفاعل الأيون مع الجوهر مكونا مشتقا لأيون الأمونيوم وهذا الأخير غير فعال :



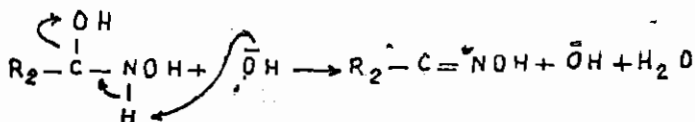
(inactive hydroxyl ammonium ion)

ويمكن توضيح ميكانيكية التفاعل في وجود أيون الإيدروجين كعامل مساعد كالآتي :



oxime

وتكوين الاكسيم يمكن أن يتم في وجود قاعدة ، كعامل مساعد كالآتي :



oxime

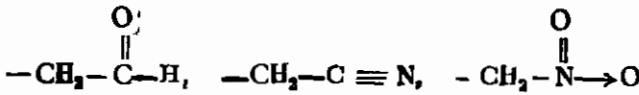
ويمكن استرداد المركبات الكربونيلية من مشتقاتها الناتجة من جميع تفاعلات التسكف السابقة عن طريق التحلل المائي .

٥- التفاعل مع المركبات المحتوية على مجموعة ميثيلين نشطة

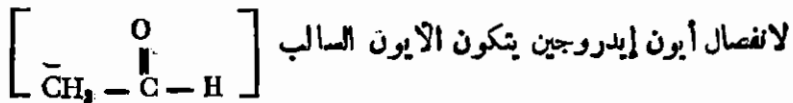
Reactions With Compounds Containing Active Methylene group

تفاعل الالدهيدات بسهولة مع المركبات المحتوية على مجموعة ميثيلين

فعالة مثل :



في مثل هذه المركبات يتركز على الذرة المرتبطة بمجموعة $-\text{CH}_2-$ شحنة موجبة نتيجة لإرتباط هذه الذرة بروابط مزدوجة أو ثلاثية مع ذرة أقوى منها في خاصية الجذب للشحن السالبة مما يرتب عليه انخفاض الكهروني رابطة باي نحو الذرة الأكثر في هذه الخاصية. وبمجرد تكون الشحنة الموجبة على الذرة المرتبطة بمجموعة الميثيلين فإنها تجذب اليها زوج الإلكترونات المكون للرابطة بينها وبين كربون $-\text{CH}_2-$ ، وهذا معناه تركيز شحنة موجبة على ذرة الكربون المذكورة. أي سهولة انفصال ذرات الإيدروجين عن ذرة الكربون في صورة بروتونات. هذه السهولة لا تملكها أي ذرة إيدروجين في مكان آخر في الجزيء ونتيجة

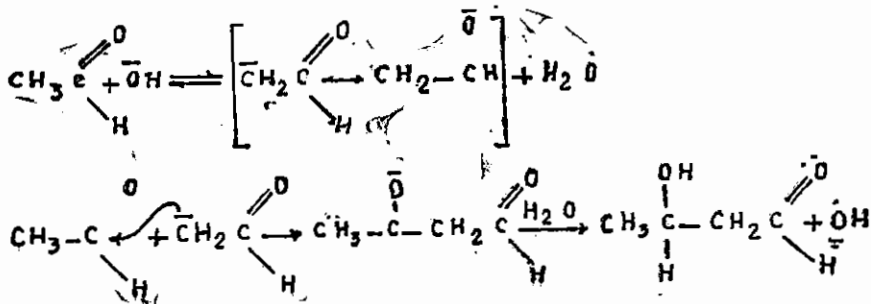


وحدة هذا الأيون للمراكز الموجبة يمكن بيانها بالتفاعلات الآتية :

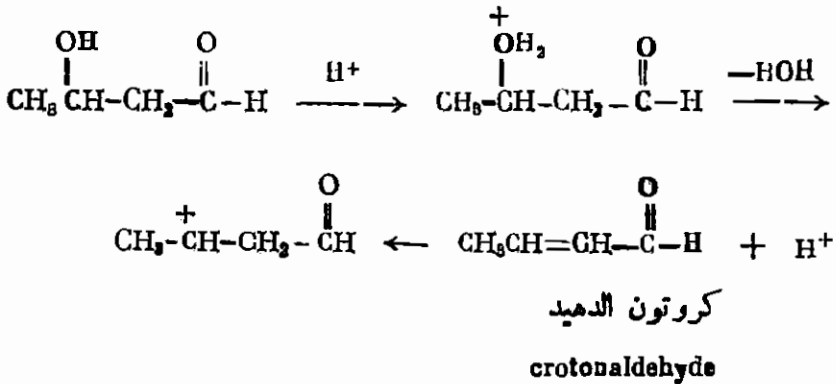
١ - تكثف الألدول والتكثفات المشابهة للألدهيدات :

Aldol and Related Aldehyde Condensations

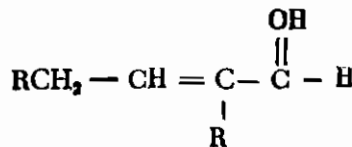
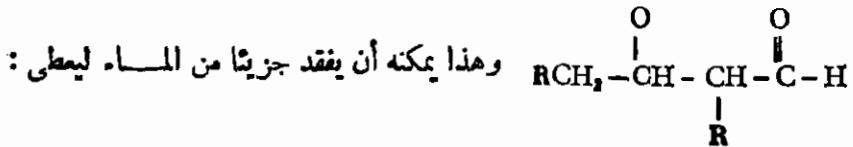
يمكن لجزيئين من الألدريد أن يتفاعلا معا في وسط قلوي كعامل مساعد يعمل على إزالة بروتون من على ذرة الكربون α ، لاحد الجزيئين ثم يتبع ذلك إضافة الأيون السالب الناتج إلى مجموعة الكربونيل في الجزيء الآخر كالآتي :



والألدول الناتج يمكن أن يفقد جزيئا من الماء طالما أن ذرة الكربون ه الفأ ، فيه لا تزال مرتبطة بإيدروجين ويمكن أن يتم ذلك بتسخينه دون عزلة من خليط التفاعل أو عادة بعد فصله من الخليط وتسخينه في وجود حامض كعامل مساعد فيفقد جزيئا من الماء كما تفعل الكحولات عندما يحضر منها الأوليفينات :

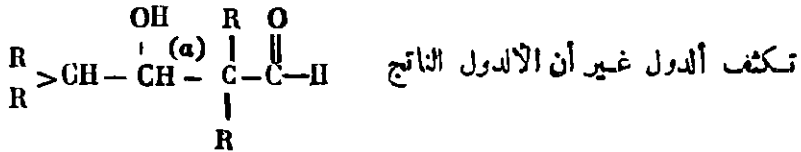


والألدهيدات ذات التركيب $\text{RCH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$ يمكننا أن تعطى د تكثف الدول ، والألدول الناتج يكون تركيبه :

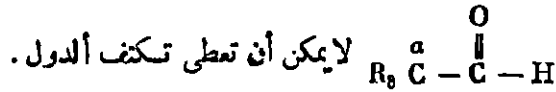


أما الألددهيدات ذات التركيب

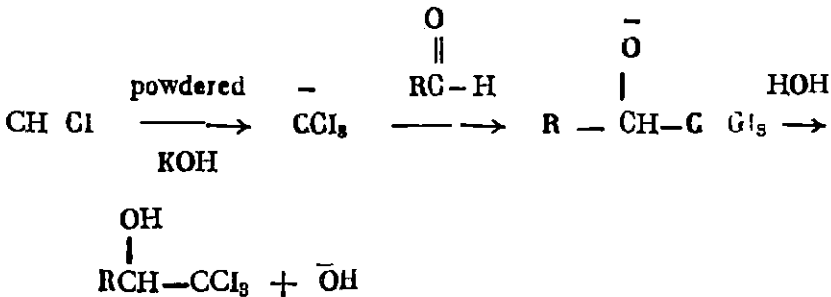
$$\begin{matrix} \text{O} \\ || \\ \text{R} > \text{CH} - \text{C} - \text{H} \end{matrix}$$
 فيمكنها أن تعطى

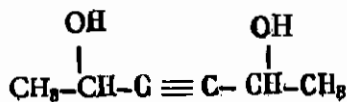
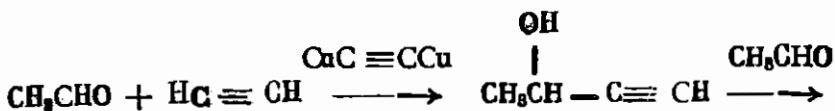
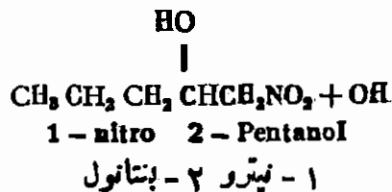
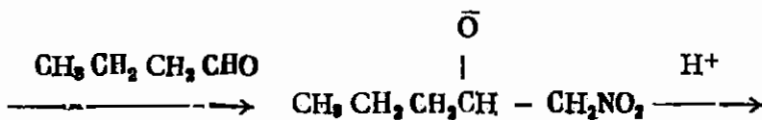
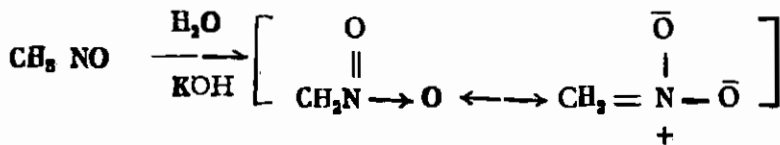
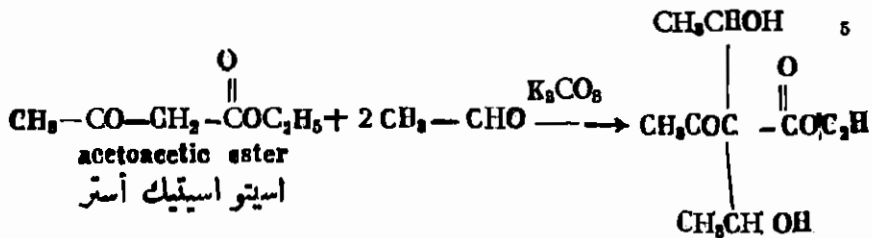


لا يمكنه أن يفقد جزئيا من الماء كما سبق وذلك لأن ذرة الكربون ألفا، لم تعد تحمل أى ذرة إيدروجين والألددهيدات التى لا تحتوى أصلا على ذرات إيدروجين مرتبطة بذرة كربون ألفا، والذي تركيبها



وهناك طائفة أخرى من المركبات التى تحتوى على رابطة C - H ، التى يكون لها خاصية حامضية ضعيفة يمكن أن تتفاعل مع المركبات الكربونيلية عن طريق الإضافة في وجود قاعدة كعامل مساعد ، ومن أمثال هذه المركبات : الأستيلينات ، الكلوروفورم ، إستر حامض المألونيك ، إستر حامض الإيستروأستيتيك ، النتروبارافينات ، والمركبات الناتجة من هذه التفاعلات ذات قيمة كبيرة في تخليق المركبات الوسطية .

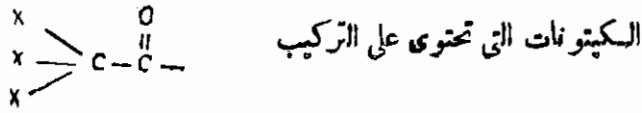




في كل تفاعلات التكثف السابقة نجد أن الكيتونات أقل نشاطا من الألدهيدات ويرجع ذلك إلى أن المجاميع الألكيلية المرتبطة بمجموعة الكربونيل لها خاصية دفع الإلكترونات أكبر من الإيدروجين وهذا يقلل خاصية الجذب للمراكز السالبة في مجموعة الكربونيل الكيتونية عنها في مجموعة الكربونيل للألدهيدات كما أن التوزيع الفراغي لذرات الإيدروجين لا يسبب مضايقات كثيرة فوق تفاعلات الإضافة إلى الكربون الكربونيلي في الألدهيدات بينما المجاميع الكربونيلية في الكيتونات يرتبط بها مجموعات تعوق تفاعلات الإضافة بسبب توزيعها الفراغي وبمجها .

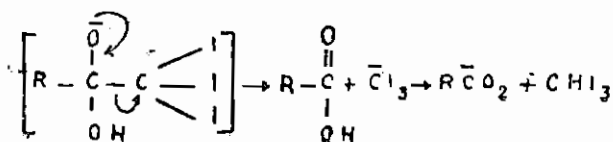
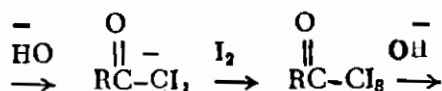
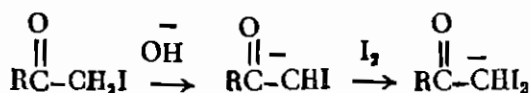
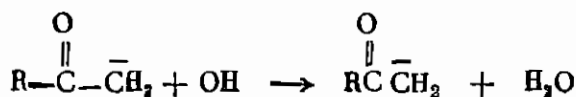
٦ - كسر الكيتونات : Cleavage of Ketones

تفاعل الهالوفورم : the haloform reaction



تنكسر الرابطة C—C فيها تحت ظروف التفاعل القلوية ويتكون نتيجة لذلك الهالوفورم ويستخدم هذا التفاعل للكشف على المجموعة « CH₃CO. » حيث يعامل المحلول بمحلول «الهايپوهاليت hypohalite» الذي يعمل على إستبدال ذرات الإيدروجين الثلاث الواحدة بعد الأخرى بذرات الهالوجين . وبعد إستبدال أول ذرة إيدروجين تزيد قابلية إنفصال ذرات الأيدروجين الأخرى لأن الهالوجين جاذب للإلكترونات . وبتعاقب الإستبدال نحصل على كيتون يحتوي على التركيب الموضح أعلاه فتتكسر الرابطة « C—C »

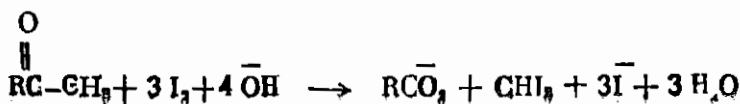
ويتكون نتيجة لذلك هالوفورم وحامض كربوكسيل . وباستخدام هيبوأيوديت الصوديوم في مثل هذا التفاعل يمكن الحصول على الأيودوفورم على هيئة بلورات صفراء رقيقة لاتذوب في المحلول المائي للتفاعل . ويتكون مثل هذه البلورات يقال ان المركب يعطى بتفاعل الأيودوفورم « iodoform reaction » .



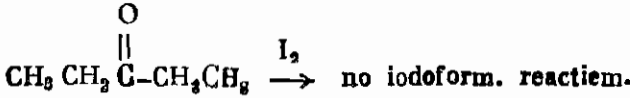
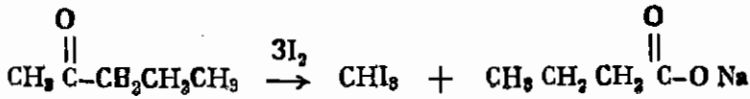
iodoform

أيودوفورم

ويمكن كتابة التفاعل الكلي كالتالي :

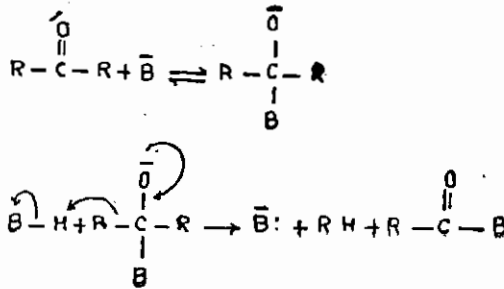


كل المركبات الكربونيلية المحتوية على المجموعة « $\text{CH}_3 \cdot \text{CO}$ » ، تعطى تفاعل ، الايودوفورم كما أن هناك مركبات أخرى مثل الكحول الإيثيلي والكحولات الثانوية التي تحتوى على المجموعة « $\text{CH}_3 \cdot \text{CHOH}$ » ، وهي التي تتأكسد إلى مركبات كربونيلية تحتوى على المجموعة « $\text{CH}_3 \cdot \text{CO}$ » ، تحت ظروف التفاعل كل هذه المركبات تعطى تفاعل الايودوفورم . وهذا يستخدم في التفرقة بين المشابهات فمثلا «٢ - بنتانول» ، يعطى تفاعل الايودوفورم بينما مشابهاه «٣ - بنتانول» ، لا يعطيه .



(ب) الكيتونات التي لا تحتوى على ذرات ايدروجين في الموضع «الفأ» :

هذه يمكن أن تنكسر بمعاملتها بقاعدة تحت ظروف عنيفة . ويبدأ التفاعل بإضافة أيون سالب إلى مجموعة الكربونيل ثم تنكسر الرابطة « $\text{C} - \text{C}$ » بحيث تكون إحدى ذرتى الكربون من المجموعة الكربونيلية . وتنفصل المجموعة على صورة مجموعة ذات نشاط كيميائى معقول فترتبط بالبروتون . والبروتونات اللازمة لإتمام التفاعل يمكن الحصول عليها من المواد المتفاعلة نفسها .



والقاعدة المستخدمة في هذا التفاعل «B» يمكن أن تكون أيون الكوكسيد مثل $(\text{CH}_3)_3\text{CO}^-$ أو أميد الصوديوم . كما أن «BH» في المعادلة يمكن أن تكون كحولاً ثالثياً $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$.

٧ - التجمع Polymerisation

تختلف الألدهيدات الأليفاتية عن الكيتونات في أنها شديدة الميل للتجمع تحت تأثير عوامل مساعدة مثل كميات قليلة من قلوى أو حامض كبريتيك أو كلوريد إيدروجين جاف أو ثالث أكسيد الكبريت أو كلوريد الزنك .

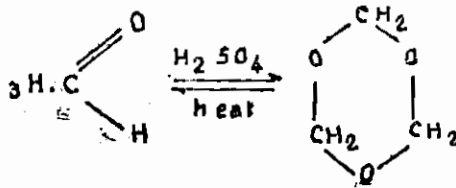
تتجمع ٦ جزيئات من الفورمالدهيد في وجود إيدركسيد الكالسيوم أو الباريوم مكونة سكر سداسياً

$$6 \text{H.C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{H}} \xrightarrow{\text{Ca}(\text{OH})_2} \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$$

وكان يظن أن هذا يعزى إليه تكوين السكر في النبات من ثاني أكسيد الكربون والماء عن طريق التمثيل الضوئي من الفورمالدهيد . ولكن ثبت خطأ هذا تماماً .

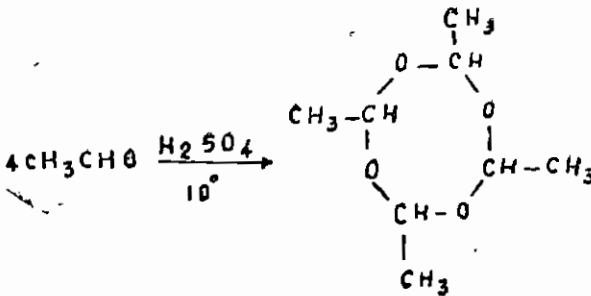
بارافورمالدهيد : وهو ناتج تجمع له أوزان جزيئية مختلفة يرمز إليه بالرمز $(\text{H.CHO})_n$ ويمكن الحصول عليه بتبخير المحلول المائي للفورمالدهيد أو بتسخين محلوله الكحولي مع حامض الكبريتيك . ونواتج التجمع هذه عبارة عن

مركبات صلبة عديدة الذوبان . أما عندما يمرر محلول ٦٠٪ فورمالدهيد بحمض
بحامض الكبريتيك أو بخار الفورمالدهيد الساخن خلال أنبوبة مبردة فإنه
يتكون ناتج تجمع من ثلاث جزيئات يسمى «ثالث الأوكسان trioxan» .

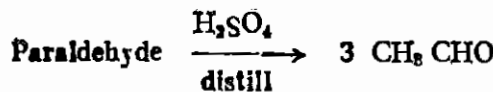


ثالث الأوكسان trioxan

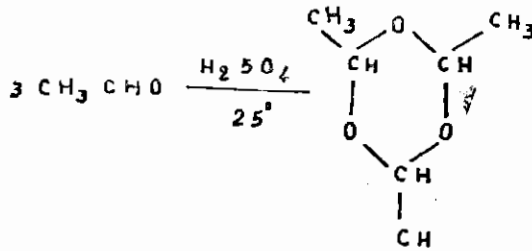
(ب) يتجمع الاسيتالدهيد بسرعة في وجود حامض الكبريتيك مكونا
بارالدهيد ويمكن إعادة الاسيتالدهيد بتقطير هذا الناتج مع كمية صغيرة من
حامض الكبريتيك .



بارالدهيد (Paraldehyde)



وتبريد الاسيتالدهيد إلى - ١٠٠°م في وجود حامض الكبريتيك يتجمع
إلى ميتالدهيد وهو مركب حلقي ثماني .



ميثالدهايد metadehyde

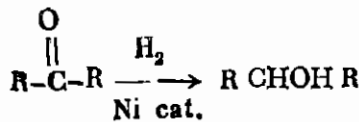
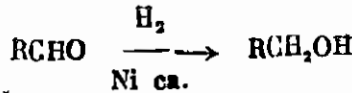
(eight membered compound)

كل نواتج التجمع في التفاعلات السابقة تختفي فيهما خواص الالدهيدات ولا تعطى أى تفاعل من تفاعلاتها المميزة لها .

٨- اختزال الالدهيدات والكيونات Reduction of Aldehydes and Ketones

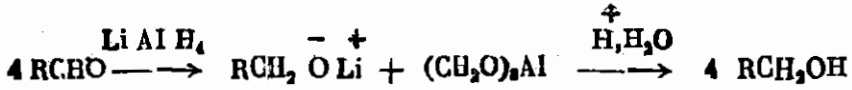
(١) اختزال مجموعة $> \text{C}=\text{O}$ إلى $> \text{CHOH}$

هناك طرق كثيرة لإختزال الالدهيدات والكيونات إلى كحولات أولية وثانوية . وتشمل هذه الطرق استخدام الإيدروجين في وجود عامل مساعد (النيكل) .



أما الإختزال باستخدام إيدريد الليثيوم والألومنيوم LiAlH_4 ، فينظوى على إضافة أيون الإيدريد H^- إلى ذرة الكربون في مجموعة الكربونيل

والنتائج الأولى لهذا الاختزال هو الكوكسيدات الليثيوم والألومنيوم التي يمكن تحللها مائياً إلى الكحولات المقابلة ،



ويستخدم هذا الجوهر في اختزال الأحماض الكربوكسيلية والإسترات والإميدات والنتريلات ومركبات الترو . أما جوهر إيدريد الصوديوم والبورن NaBH_4 ، فهو أقل فاعلية من إيدريد الليثيوم والألومنيوم . كما أنه يختزل الألدهيدات والكيتونات فقط تحت الظروف العادية .

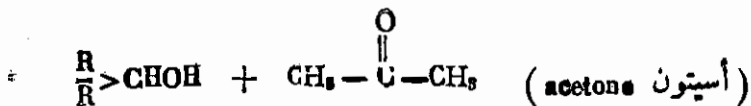
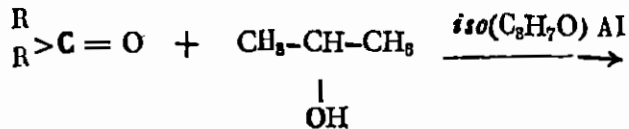
وكذلك الألكوكسيدات الأولية والثانوية يمكنها اختزال $\text{C}=\text{O}$ إلى



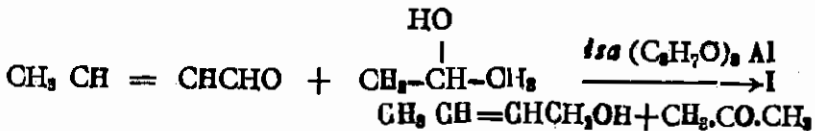
ولما كان استبدال المعدن في هذه الألكوكسيدات بالأيديروجين أمراً سريعاً لذا يمكن استخدام الكحول كمصدر للأيديروجين في وجود الكوكسيد المعدن كعامل مساعد .

ففي طريقة (ميرفين بوندروف (Meerwein - Ponndorf reduction)

يستخدم عادة الألومنيوم أيزوبروبوكسيد في وجود كحول أيزوبروباييل .



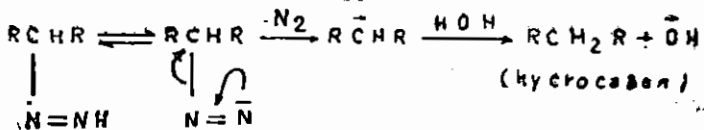
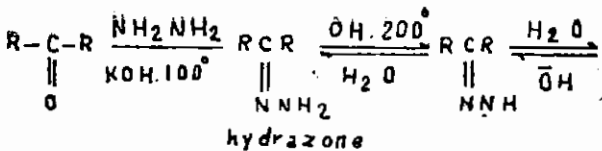
والتفاعل طردى عكسى ويمكن أن يتجه باستمرار وجهة اليسار بالتخاص
المستمر من الاستيرون يتمطره إذ أنه أخف من الكحول الناتج .



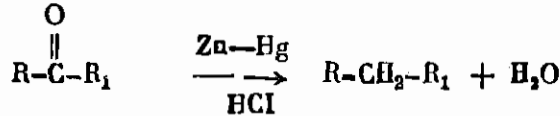
ومن مزايا هذه الطريقة أنها لا تمس المجاميع الأخرى القابلة للاختزال سوى
مجموعة الكربونيل .

(ب) اختزال مجموعة الكربونيل الى مجموعة الميثيلين $>\text{CH}_2$:

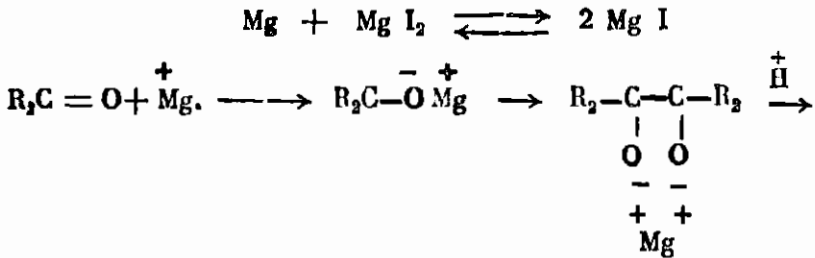
هناك طريقتان أمثل هذا الاختزال طريقة د فوفل كشر Wolff-kishner ،
وطريقة كلنسن Clemmensen . فى الطريقة الأولى يحول المركب الكربونيل
أولا إلى مشتق الهيدرازون ثم يسخن بعد ذلك مع قاعدة قوية . أما فى الطريقة
الأخرى فيستخدم ملغم الزنك وحامض الإيدروكلوريك . وتمتاز الطريقة
الأولى بكفاءتها عن الثانية فى اختزال المركبات الكربونيلية فى حالة وجود مجاميع
أخرى يعمل توزيعها الفراغى كمعائق لمهاجمة الكربونيل . كما أنها أضمن فى حالة
الألدهيدات التى تتجمع بسرعة تحت الظروف الحامضية الأخرى . ويمكن
توضيح طريقة فوفل - كشر كالآتى :



أما طريقة كلنسن فتتأخر في المعادلات:

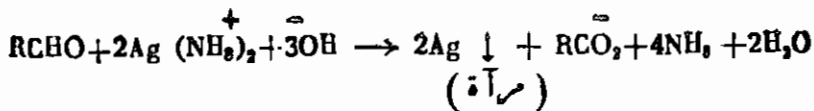
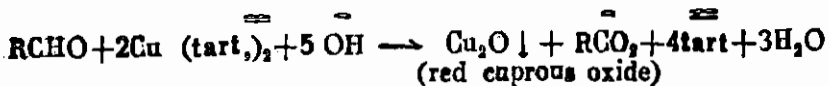


ويمكن إختزال الكيتونات باستخدام مملغم المغنسيوم أو خليط من المغنسيوم ويوريد المغنسيوم .

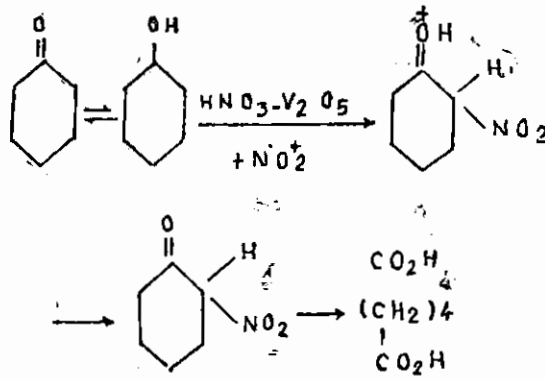


٩- أكسدة المركبات الكربونية أوكسدة

تأكسد الألدهيدات بسهولة بجميع الجواهر المؤكسدة حتى الهواء . ومن هذه الجواهر محلول فهلنج ونترات الفضة الذائبة (جواهر تولان Tollen's reagent) ويمكن توضيح أكسدة الألدهيدات بهذين الجوهريين كما يأتي :

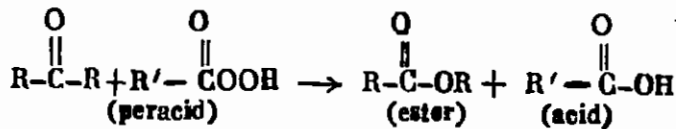


أما الكيتونات فلا تتأكسد بسهولة ولكنها تحت ظروف عنيفة فانها تشبه الكحولات الثالثية في أنها تنكسر . وأكسدة الهكسانون الحلقي إلى حامض أدبيك مثال على ذلك ، وهي تستخدم في الصناعة لتحضير هذا الحامض .



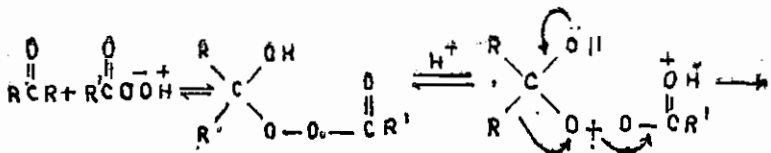
حامض الادبيك
(adipic acid 60.%)

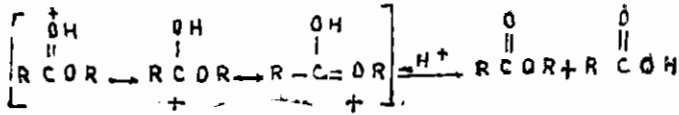
وهناك أيضا طريقه « باير فيليجر Baeyer-Villiger » وبها يؤكسد الكيتون إلى إستر باستخدام الحامض الفوقى Peracid ، الذى يتحول إلى حامض كربوكسيلي في نهاية التفاعل .



والخطوة الأولى في هذا التفاعل هو إضافة الحامض الفوقى ، إلى الكيتون

على ذلك كسر غير متجانس فى الرابطة O-O كالآتى :



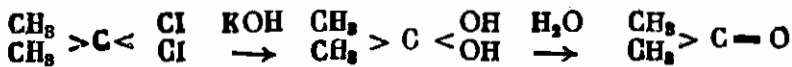
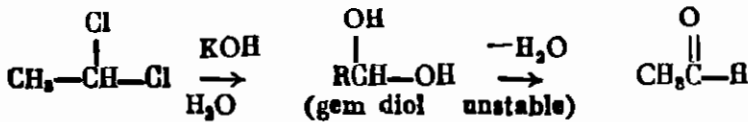


١٥ - الطرق العامة لتحضير المركبات الكربونيلية

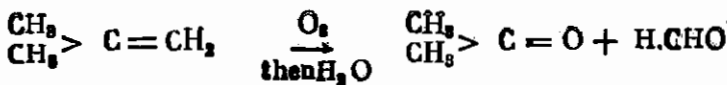
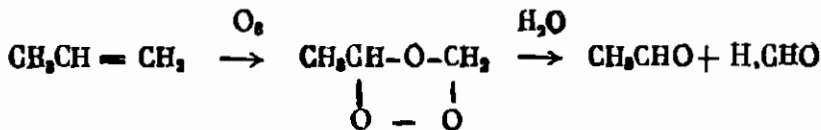
أ- أكسدة الكحولات Oxidation of alcohols

تم الأكسدة بواسطة حامض الكروميك أو برمنجنات البوتاسيوم فتأكسد الكحولات الأولية إلى الدهيدات ثم إلى أحماض بينما تأكسد الكحولات الثانوية إلى كيتونات .

ب- التحلل المائي لمشتقات الألدركربونات ثنائية الهالوجين بحيث تكون ذرتا الإيدروجين مرتبطتين بنفس ذرة الكربون وهذه الطريقة محدودة الاستعمال لصعوبه الحصول على مثل هذه المشتقات .

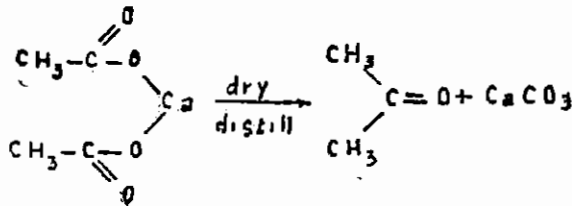


٢ - تنحطم الأوزونيدات Ozonides إلى خليط من المواد الكربونية كالآتي:

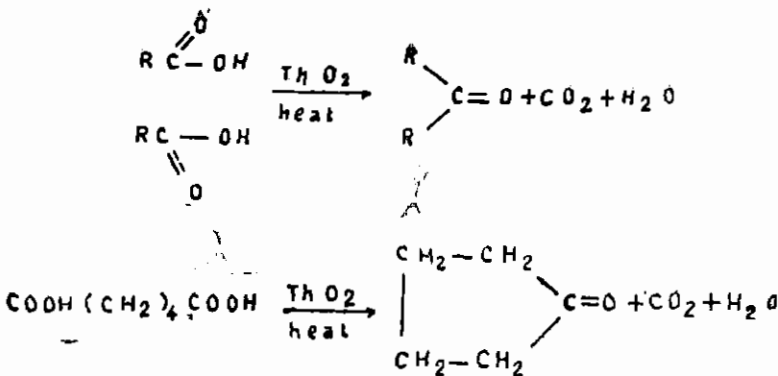


د- التقطير الجاف لأملاح الكالسيوم للأحماض الدهنية :

إذا فطرت أملاح الكالسيوم أو الباريوم لهذه الأحماض بمفردها فإنه يمكن الحصول على كيتونات .



هذا التفاعل يتم على درجات حرارة عالية ولذا يكون مصحوبا بتفاعلات جانبية وقد أدخلت على هذا التفاعل تحمينات بامرار بخار الأحماض على أكسيد الثوريوم أو المنجنيز الساخن وبذا يمكن إتمام التفاعل عند درجات حرارة أقل .

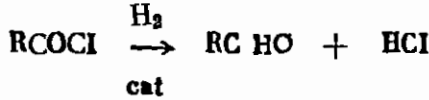


حامض أديبيك
adipic acid

بنتانون حلقي
cyclo pentanone

أما إذا تم التقطير في وجود فورمات الكالسيوم فإن هذه الأملاح تختزل إلى الألدهيدات المقابلة .

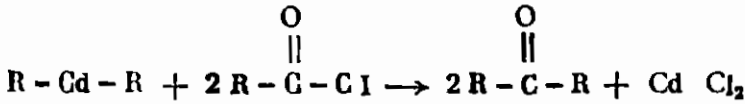
٥ - اختزال هاليد الحامض في وجود عامل مساعد:



في هذا التفاعل يستخدم عائق مخصوص ليمنع اختزال الألهيد المتكون كما يمكن تحضير الكيتونات بتفاعل هاليد الحامض مع مركبات الكاديوم العضوية .



في هذا التفاعل يجب أن تكون مجموعة الألكيل أولية : لأنها إذا كانت غير ذلك فإن مركبات الكاديوم الناتجة تكون عديمة الثبات حتى عند درجة الصفر .



و - تفاعل جوهر جرينار مع أستر حامض الفورميك:

يتفاعل جوهر جرينار مع أستر حامض الفورميك ليعطي الدهيد ومع استرات الأحماض الأخرى ليعطي كيتون .

